

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-68272  
(P2001-68272A)

(43) 公開日 平成13年3月16日 (2001.3.16)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	C 3 K 0 0 7
33/10		33/10	
33/14		33/14	A

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平11-236697

(22) 出願日 平成11年8月24日 (1999.8.24)

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 荒井 三千男

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 中谷 賢司

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74) 代理人 100082865

弁理士 石井 陽一

Fターム(参考) 3K007 AB00 AB05 BB01 BB06 CA00

CA01 CA02 CA04 CB01 DA00

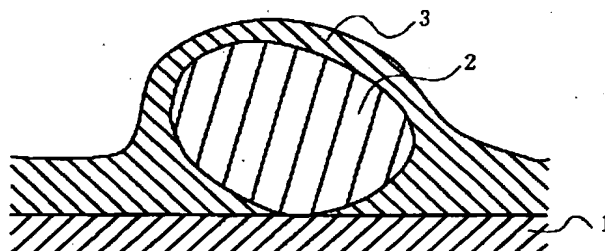
DB03 EB00 FA01 FA02

(54) 【発明の名称】 有機EL素子

(57) 【要約】

【課題】 電極間の部分的なショート、あるいは近似的なショート状態を防止し、リーク電流の発生による誤発光、表示ムラの生じない高品位で歩留まりのよい有機EL素子を実現する。

【解決手段】 ホール注入電極と電子注入電極と、これらの電極間に発光機能に關与する有機層とを有し、前記ホール注入電極1上にはホール注入輸送性材料を含有する有機層3を有し、かつこの有機層3が、含有するホール注入輸送性材料のガラス転移温度 $T_g$ 以上で加熱処理されている構成の有機EL素子とした。



(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ホール注入電極と電子注入電極と、これらの電極間に発光機能に関与する有機層とを有し、前記ホール注入電極上には熱熔融した有機層が隣接して形成され、かつこの熱熔融した有機層は、含有する有機材料のガラス転移温度 $T_g$ 以上で加熱処理されている有機EL素子。

【請求項2】 前記熱熔融した有機層は、ホール注入輸送性材料を含有する請求項1の有機EL素子。

【請求項3】 前記加熱処理温度は、 $100 \sim 250^\circ\text{C}$ である請求項1または2の有機EL素子。

【請求項4】 前記ホール注入輸送層の膜厚は、 $5 \sim 100 \text{ nm}$ である請求項1～3のいずれかの有機EL素子。

【請求項5】 ホール注入電極と電子注入電極と、これらの電極間に発光機能に関与する有機層とを有する有機EL素子の製造方法であって、前記ホール注入電極上に熱熔融有機層前駆体を形成した後、この熱熔融有機層前駆体が含有する有機材料のガラス転移温度 $T_g$ 以上で加熱処理を行い、さらに発光機能を有する他の有機層、電子注入電極を順次成膜して有機EL素子を得る有機EL素子の製造方法。

【請求項6】 前記熱熔融有機層は、ホール注入輸送性材料を含有する請求項5の有機EL素子。

【請求項7】 前記加熱処理温度は、 $100 \sim 250^\circ\text{C}$ である請求項5または6の有機EL素子の製造方法。

【請求項8】 前記ホール注入輸送層の膜厚が、 $5 \sim 100 \text{ nm}$ である請求項5～6のいずれかの有機EL素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機EL（エレクトロルミネッセンス）素子に関し、詳しくは、有機化合物の薄膜に電界を印加して光を放出する素子に用いられる有機EL素子の薄膜構造に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 有機EL素子は、ガラス上に大面積で素子を形成できるため、ディスプレイ用等に研究開発が進められている。一般に有機EL素子は、ガラス基板上にITO等の透明電極を形成し、その上に有機アミン系のホール輸送層、電子導電性を示しかつ強い発光を示すたとえばAlq3材からなる有機発光層を積層し、さらに、MgAgなどの仕事関数の小さい電極を形成し、基本素子としている。

【0003】 このような有機EL素子を用いたディスプレイを製造する場合、量産工程においては、不良品率をいかに少なくするかが重要な課題である。すなわち、製造工程において有機層が不均一に積層されたり、電子注入電極等の機能性薄膜を積層する際に有機層にダメージ

2

を与えたり、逆に電子注入電極自体に不純物が混入したり、酸化したりして、いわゆる輝度ムラ、ドット欠陥等の不良や品質のバラツキを生じる場合がある。特に、電流リークの発生は重要な問題であり、逆方向への電流（リーク電流）があると、クロストロークや、輝度ムラ等の表示品質の低下を招き、さらには不要な素子の発熱などの発光に寄与しないエネルギー消費が起こり、発光効率が低下してしまう。

【0004】 従来の有機EL素子は、ホール注入電極を除き有機層と電子注入電極の膜厚が $100 \sim 200 \text{ nm}$ 程度である。このように薄い膜厚で発光するということは、ディスプレイとしては極めて優れた性能を発揮することができるが、有機層の成膜時にゴミ（微細な塵）が存在する場合、容易にリークを生じてしまう。すなわち、図3に示すように、ホール注入電極1成膜後に、ゴミ2が画素の表面に付着した場合、有機層3を蒸着法により成膜するとシャドローイング（shadowing）現象により、直進性のよい蒸着粒子はゴミの影の部分には付着せず、成膜された有機層3とゴミ2との間には、有機層3の成膜されない影の部分に隙間が生じる。

【0005】 そして、図4に示すように、電子注入電極をスパッタ法で成膜すると、スパッタされた粒子4aは回り込み（throwing power）が良好であるため、影の部分にも回り込み、この部分にも電子注入電極4を形成してしまう。このため、ホール注入電極1と電子注入電極4とが、ゴミ2の影の部分では有機層3を介することなく直接接続され、リーク電流が流れることになる。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、電極間の部分的なショート、あるいは近似的なショート状態を防止し、リーク電流の発生による誤発光、表示ムラの生じない高品位で歩留まりのよい有機EL素子を実現することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 すなわち、上記目的は、以下の構成により達成される。

（1） ホール注入電極と電子注入電極と、これらの電極間に発光機能に関与する有機層とを有し、前記ホール注入電極上には熱熔融した有機層が隣接して形成され、かつこの熱熔融した有機層は、含有する有機材料のガラス転移温度 $T_g$ 以上で加熱処理されている有機EL素子。

（2） 前記熱熔融した有機層は、ホール注入輸送性材料を含有する上記（1）の有機EL素子。

（3） 前記加熱処理温度は、 $100 \sim 250^\circ\text{C}$ である上記（1）または（2）の有機EL素子。

（4） 前記ホール注入輸送層の膜厚は、 $5 \sim 100 \text{ nm}$ である上記（1）～（3）のいずれかの有機EL素子。

（5） ホール注入電極と電子注入電極と、これらの電極間に発光機能に関与する有機層とを有する有機EL素

(3)

3

子の製造方法であって、前記ホール注入電極上に熱溶融有機層前駆体を形成した後、この熱溶融有機層前駆体が含有する有機材料のガラス転移温度 $T_g$ 以上で加熱処理を行い、さらに発光機能を有する他の有機層、電子注入電極を順次成膜して有機EL素子を得る有機EL素子の製造方法。

(6) 前記熱溶融有機層は、ホール注入輸送性材料を含有する上記(5)の有機EL素子。

(7) 前記加熱処理温度は、 $100 \sim 250^\circ\text{C}$ である上記(5)または(6)の有機EL素子の製造方法。

(8) 前記ホール注入輸送層の膜厚が、 $5 \sim 100\text{nm}$ である上記(5)～(6)のいずれかの有機EL素子の製造方法。

【0008】

【作用】本発明者は、電流リークの発生のメカニズムについて研究を重ねた結果、主な原因の1つは、ゴミ(微細な塵)の存在が大きく関与していることを突き止めた。すなわち、ホール注入電極(ITO)上に付着したゴミがあると、このゴミの上から製膜される有機層の材料は、蒸着法などの回り込みの少ない製膜方法により形成される。ところが、有機層の上に製膜される電子注入層は、通常スパッタ法などにより形成されるため、回り込みが良好であり、有機層とゴミとの間に生じた隙間から進入してホール注入電極に達し、電子注入電極とホール注入電極とが短絡状態となる。

【0009】そこで、例えば図2のようにホール注入電極上に形成した有機層を含有する有機材料のガラス転移点以上の温度で加熱処理し、有機材料を流動化させることによりゴミ2を取り囲むようになり、ゴミ2に対して隙間の生じないようゴミ2を包み込むように有機層が再形成され、スパッタされた粒子4aが前記影の部分に入り込むことができなくなり、リーク電流の発生を防止できる。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の有機EL素子は、ホール注入電極と電子注入電極と、これらの電極間に発光機能に関与する有機層とを有し、前記ホール注入電極上には有機材料、好ましくは電荷注入輸送性材料を含有する熱溶融有機層を有し、かつこの熱溶融有機層が含有する好ましくは電荷注入輸送性材料である有機材料のガラス転移温度 $T_g$ 以上で加熱処理されているものである。

【0011】このように、ホール注入電極上に形成された有機材料、好ましくは電荷注入輸送性材料を含有する有機層を加熱処理することにより、有機材料、好ましくは電荷注入輸送材料が溶融し、表面張力によりホール注入電極上に付着したゴミや異物の周りを取り囲むように流動して有機層を再形成する。このため、ホール注入電極上に付着したゴミなどの異物は、有機材料により取り囲まれるようになり、ホール注入電極と、電子注入電極との部分的短絡を防止することができる。

4

【0012】本発明の有機EL素子は、発光層とホール注入電極との間に熱溶融有機層として、好ましくは電荷輸送性材料を含有する有機層を有する。

【0013】電荷輸送性材料としては、後述するホール注入輸送性材料や電子注入輸送性材料等があるが、より好ましくはホール注入輸送性材料である。

【0014】ホール注入輸送性材料には、例えば、特開昭63-295695号公報、特開平2-191694号公報、特開平3-792号公報、特開平5-234681号公報、特開平5-239455号公報、特開平5-299174号公報、特開平7-126225号公報、特開平7-126226号公報、特開平8-100172号公報、EP0650955A1等に記載されている各種有機化合物を用いることができる。例えば、テトラアリールベンジジン化合物(トリアリールジアミンないしトリフェニルジアミン:TPD)、芳香族三級アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、ポリチオフエン等である。

【0015】電子注入輸送性材料は、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(A1q3)等の8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とする有機金属錯体などのキノリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノロン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体等を用いることができる。

【0016】これらの化合物は、1種のみを用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上を併用するとき、別層にして積層したり、混合したりすればよい。

【0017】これらの物質のガラス転移温度 $T_g$ は $60 \sim 150^\circ\text{C}$ 程度であり、好ましくは $90 \sim 130^\circ\text{C}$ 程度のものが好ましい。

【0018】真空蒸着の条件は特に限定されないが、 $10^{-4}\text{Pa}$ 以下の真空度とし、蒸着速度は $0.01 \sim 1\text{nm/sec}$ 程度とすることが好ましい。また、真空中で連続して各層を形成することが好ましい。真空中で連続して形成すれば、各層の界面に不純物が吸着することを防げるため、高特性が得られる。また、素子の駆動電圧を低くしたり、ダークスポットの発生・成長を抑制したりすることができる。

【0019】熱溶融有機層の形成に真空蒸着法を用いる場合において、1層に複数の化合物を含有させる場合、化合物を入れた各ボートを個別に温度制御して共蒸着することが好ましい。

【0020】熱溶融有機層は、含有する有機材料のガラス転移温度 $T_g$ 以上の温度で加熱処理される。 $T_g$ 以上の温度で加熱処理を行うことにより、有機材料が流動化し、ホール注入電極上に付着しているゴミなどの異物を取り囲む。

【0021】加熱処理温度はホール注入輸送性材料のガ

50

(4)

5

ラス転移温度 $T_g$ 以上であればよく、好ましくは、下地となる基板やレジスト、絶縁材料、フィルター材料等にダメージを与えない温度以下である。具体的には $350^\circ\text{C}$ 以下、より好ましくは $300^\circ\text{C}$ 以下である。さらには、 $100\sim 250^\circ\text{C}$ の温度範囲であることが好ましい。加熱温度が高すぎるとホール注入輸送性材料が変質してホール注入輸送機能が低下してくる。熱溶融有機層に有機材料を複数種類含有する場合の加熱温度は、含有する有機材料のうちで最も低いガラス転移温度 $T_g$ 以上で行えばよい。少なくとも1種類以上の有機材料が流動化していればよいからである。

【0022】加熱処理の時間としては、特に限定されるものではないが、通常、5分～1時間程度である。加熱処理中の雰囲気としては、有機材料の劣化、変質を防止するため、酸素のない、例えば $\text{N}_2$ 、 $\text{Ar}$ 、あるいはこれらの不活性ガスの混合雰囲気中で行うことが好ましい。

【0023】熱溶融有機層を加熱処理した後、好ましくはさらに、発光機能に関与する有機層を形成する。この有機層には、発光機能を有する発光層が含まれる。また、発光層自体を熱溶融有機層としてもよい。

【0024】発光層は、少なくとも発光機能に関与する1種類、または2種類以上の有機化合物薄膜、またはその積層膜からなる。

【0025】発光層は、ホール（正孔）および電子の注入機能、それらの輸送機能、ホールと電子の再結合により励起子を生成させる機能を有する。発光層には、比較的電子的にニュートラルな化合物を用いることで、電子とホールを容易かつバランスよく注入・輸送することができる。

【0026】発光層の厚さは、特に制限されるものではなく、形成方法によっても異なるが、通常 $5\sim 500\text{nm}$ 程度、特に $10\sim 300\text{nm}$ とすることが好ましい。

【0027】有機EL素子の発光層には、発光機能を有する化合物である蛍光性物質を含有させる。このような蛍光性物質としては、例えば、特開昭63-264692号公報に開示されているような化合物、例えばキナクリドン、ルブレン、スチリル系色素等の化合物から選択される少なくとも1種が挙げられる。また、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム等の8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とする金属錯体色素などのキノリン誘導体、テトラフェニルプタジエン、アントラセン、ペリレン、コロネン、1,2-フタロペリノン誘導体等が挙げられる。さらには、特開平8-12600号公報（特願平6-110569号）に記載のフェニルアントラセン誘導体、特開平8-12969号公報（特願平6-114456号）に記載のテトラアリアルエテン誘導体等を用いることができる。

【0028】また、それ自体で発光が可能なホスト物質と組み合わせて使用することが好ましく、ドーパントと

6

しての使用が好ましい。このような場合の発光層における化合物の含有量は $0.01\sim 10$ 体積%、さらには $0.1\sim 5$ 体積%であることが好ましい。また、ルブレン系では $0.01\sim 20$ 体積%程度が好ましい。ホスト物質と組み合わせて使用することによって、ホスト物質の発光波長特性を変化させることができ、長波長に移行した発光が可能になるとともに、素子の発光効率や安定性が向上する。

【0029】ホスト物質としては、キノリノラト錯体が好ましく、さらには8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とするアルミニウム錯体が好ましい。このようなアルミニウム錯体としては、特開昭63-264692号、特開平3-255190号、特開平5-70733号、特開平5-258859号、特開平6-215874号等に開示されているものを挙げることができる。

【0030】具体的には、まず、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム、ビス（8-キノリノラト）マグネシウム、ビス（ベンゾ{f}-8-キノリノラト）亜鉛、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）アルミニウムオキシド、トリス（8-キノリノラト）インジウム、トリス（5-メチル-8-キノリノラト）アルミニウム、8-キノリノラトリチウム、トリス（5-クロロ-8-キノリノラト）ガリウム、ビス（5-クロロ-8-キノリノラト）カルシウム、5, 7-ジクロロ-8-キノリノラトアルミニウム、トリス（5, 7-ジプロモ-8-ヒドロキシキノリノラト）アルミニウム、ポリ〔亜鉛（II）-ビス（8-ヒドロキシ-5-キノリニル）メタン〕等がある。

【0031】また、8-キノリノールまたはその誘導体のほかに他の配位子を有するアルミニウム錯体であってもよく、このようなものとしては、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（フェノラト）アルミニウム（III）、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（オルト-クレゾラト）アルミニウム（III）、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（メタ-クレゾラト）アルミニウム（III）、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（パラ-クレゾラト）アルミニウム（III）、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（オルト-フェニルフェノラト）アルミニウム（III）、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（メタ-フェニルフェノラト）アルミニウム（III）、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（パラ-フェニルフェノラト）アルミニウム（III）、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（2, 3-ジメチルフェノラト）アルミニウム（III）、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（2, 6-ジメチルフェノラト）アルミニウム（III）、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（3, 4-ジメチルフェノラト）アルミニウム（III）、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（3, 5-ジメチルフェノラト）アルミニウム（III）、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（3, 5-ジ-tert-ブチルフ

(5)

7

エノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2, 6-ジフェニルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2, 4, 6-トリフェニルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2, 3, 6-トリメチルフェノラト) アルミニウム(II)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2, 3, 5, 6-テトラメチルフェノラト) アルミニウム(II)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(1-ナフトラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラト) アルミニウム(II)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト)(オルト-フェニルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト)(メタ-フェニルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト)(3, 5-ジメチルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト)(3, 5-ジ-tert-ブチルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-エチル-8-キノリノラト)(パラ-クレゾラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-メトキシ-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラト)(オルト-クレゾラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-6-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラト) アルミニウム(III) 等がある。

【0032】このほか、ビス(2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III) - $\mu$ -オキソ-ビス(2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III) - $\mu$ -オキソ-ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)、ビス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III) - $\mu$ -オキソ-ビス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-メトキシキノリノラト) アルミニウム(III) - $\mu$ -オキソ-ビス(2-メチル-4-メトキシキノリノラト) アルミニウム(III)、ビス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III) - $\mu$ -オキソ-ビス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III) - $\mu$ -オキソ-ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III) 等であってもよい。

【0033】このほかのホスト物質としては、特開平8-12600号公報(特願平6-110569号)に記

8

載のフェニルアントラセン誘導体や特開平8-12969号公報(特願平6-114456号)に記載のテトラアリールエテン誘導体なども好ましい。

【0034】発光層は電子注入輸送層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス(8-キノリノラト) アルミニウム等を使用することが好ましい。これらの蛍光性物質を蒸着すればよい。

【0035】また、発光層は、必要に応じて、少なくとも1種のホール注入輸送性化合物と少なくとも1種の電子注入輸送性化合物との混合層とすることも好ましく、さらにはこの混合層中にドーパントを含有させることが好ましい。このような混合層における化合物の含有量は、0.01~20体積%、さらには0.1~15体積%とすることが好ましい。

【0036】混合層では、キャリアのホッピング伝導パスができるため、各キャリアは極性的に有利な物質中を移動し、逆の極性のキャリア注入は起こりにくくなるため、有機化合物がダメージを受けにくくなり、素子寿命がのびるという利点がある。また、前述のドーパントをこのような混合層に含有させることにより、混合層自体のもつ発光波長特性を変化させることができ、発光波長を長波長に移行させることができるとともに、発光強度を高め、素子の安定性を向上させることもできる。

【0037】混合層に用いられるホール注入輸送性化合物および電子注入輸送性化合物は、各々、後述のホール注入輸送性の化合物および電子注入輸送性の化合物の中から選択すればよい。

【0038】電子注入輸送性の化合物としては、キノリン誘導体、さらには8-キノリノールないしその誘導体を配位子とする金属錯体、特にトリス(8-キノリノラト) アルミニウム(A1q3)を用いることが好ましい。また、上記のフェニルアントラセン誘導体、テトラアリールエテン誘導体を用いるのも好ましい。

【0039】ホール注入輸送性の化合物としては、強い蛍光を持ったアミン誘導体、例えば上記のホール輸送材料であるトリフェニルジアミン誘導体、さらにはスチリルアミン誘導体、芳香族縮合環を持つアミン誘導体を用いるのが好ましい。

【0040】この場合の混合比は、それぞれのキャリア移動度とキャリア濃度によるが、一般的には、ホール注入輸送性化合物の化合物/電子注入輸送機能を有する化合物の重量比が、1/99~99/1、さらに好ましくは10/90~90/10、特に好ましくは20/80~80/20程度となるようにすることが好ましい。

【0041】また、混合層の厚さは、分子層一層に相当する厚み以上で、有機化合物層の膜厚未満とすることが好ましい。具体的には1~85nmとすることが好ましく、さらには5~60nm、特に5~50nmとすることが好ましい。

【0042】また、混合層の形成方法としては、異なる

50

(6)

9

蒸着源より蒸発させる共蒸着が好ましいが、蒸気圧（蒸発温度）が同程度あるいは非常に近い場合には、予め同じ蒸着ボード内で混合させておき、蒸着することでもできる。混合層は化合物同士が均一に混合している方が好ましいが、場合によっては、化合物が島状に存在するものであってもよい。発光層は、一般的には、有機蛍光物質を蒸着するか、あるいは、樹脂バインダー中に分散させてコーティングすることにより、発光層を所定の厚さに形成する。

【0043】有機材料からなる電子注入輸送層には、上記の電子注入輸送性材料を用いることが好ましい。

【0044】電子注入輸送層は発光層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス（8-キノリノラト）アルミニウム等を使用することが好ましい。電子注入層の形成は、発光層と同様に、蒸着等によればよい。

【0045】有機の電子注入輸送層の厚さは、特に制限されるものではなく、形成方法によっても異なるが、通常5～500nm程度、特に10～300nmとすることが好ましい。

【0046】発光層、電子注入輸送層の形成には、均質な薄膜が形成できることから、真空蒸着法を用いることが好ましい。真空蒸着の条件は特に限定されないが、 $10^{-4}$ Pa以下の真空度とし、蒸着速度は0.01～1nm/sec程度とすることが好ましい。また、真空中で連続して各層を形成することが好ましい。真空中で連続して形成すれば、各層の界面に不純物が吸着することを防げるため、高特性が得られる。また、素子の駆動電圧を低くしたり、ダークスポットの発生・成長を抑制したりすることができる。

【0047】これら各層の形成に真空蒸着法を用いる場合において、1層に複数の化合物を含有させる場合、化合物を入れた各ポートを個別に温度制御して共蒸着することが好ましい。

【0048】真空蒸着法を用いた場合、アモルファス状態または結晶粒径が0.2μm以下の均質な薄膜が得られる。結晶粒径が0.2μmを超えていると、不均一な発光となり、素子の駆動電圧を高くしなければならなくなり、電子、ホール注入効率も著しく低下する。

【0049】ホール注入電極材料は、ホール注入層等へホールを効率よく注入することのできるものが好ましく、仕事関数4.5eV～5.5eVの物質が好ましい。具体的には、錫ドープ酸化インジウム（ITO）、亜鉛ドープ酸化インジウム（IZO）、酸化インジウム（In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）、酸化スズ（SnO<sub>2</sub>）および酸化亜鉛（ZnO）のいずれかを主組成としたものが好ましい。これらの酸化物はその化学量論組成から多少偏倚していてもよい。In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対するSnO<sub>2</sub>の混合比は、1～20wt%、さらには5～12wt%が好ましい。また、IZOでのIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対するZnOの混合比は、通常、12～32wt%程度である。

10

【0050】ホール注入電極は、仕事関数を調整するため、酸化シリコン（SiO<sub>2</sub>）を含有していてもよい。酸化シリコン（SiO<sub>2</sub>）の含有量は、ITOに対するSiO<sub>2</sub>のmol比で0.5～10%程度が好ましい。SiO<sub>2</sub>を含有することにより、ITOの仕事関数が増大する。

【0051】光を取り出す側の電極は、発光波長帯域、通常400～700nm、特に各発光光に対する光透過率が50%以上、さらには80%以上、特に90%以上であることが好ましい。透過率が低くなりすぎると、発光層からの発光自体が減衰され、発光素子として必要な輝度を得難くなってくる。

【0052】電極の厚さは、50～500nm、特に50～300nmの範囲が好ましい。また、その上限は特に制限はないが、あまり厚いと透過率の低下や剥離などの心配が生じる。厚さが薄すぎると、十分な効果が得られず、製造時の膜強度等の点でも問題がある。

【0053】陰電極は、有機の電子注入輸送層等との組み合わせにおいては電子注入性を有する電極として必要に応じて下記のものを用いることができる。例えば、K、Li、Na、Mg、La、Ce、Ca、Sr、Ba、Sn、Zn、Zr等の金属元素単体、または安定性を向上させるためにそれらを含む2成分、3成分の合金系、例えばAg・Mg（Ag：0.1～50at%）、Al・Li（Li：0.01～14at%）、In・Mg（Mg：50～80at%）、Al・Ca（Ca：0.01～20at%）等が挙げられる。

【0054】陰電極薄膜の厚さは、電子注入を十分行える一定以上の厚さとするれば良く、0.1nm以上、好ましくは0.5nm以上、特に1nm以上とするればよい。また、その上限値には特に制限はないが、通常膜厚は1～500nm程度とするればよい。

【0055】陰電極（電子注入電極）は、下記の高抵抗の無機電子注入輸送層との組み合わせでは、低仕事関数で電子注入性を有している必要がないため、特に限定される必要はなく、通常金属を用いることができる。なかでも、導電率や扱い易さの点で、Al、Ag、In、Ti、Cu、Au、Mo、W、Pt、PdおよびNi、特にAl、Agから選択される1種または2種等の金属元素が好ましい。

【0056】これら陰電極薄膜の厚さは、電子を無機絶縁性電子注入輸送層に与えることのできる一定以上の厚さとするれば良く、50nm以上、好ましくは100nm以上とするればよい。また、その上限値には特に制限はないが、通常膜厚は50～500nm程度とするればよい。

【0057】陰電極と保護層とを併せた全体の厚さとしては、特に制限はないが、通常50～500nm程度とするればよい。

【0058】本発明の有機EL素子は、有機の電子注入輸送層に代えて、高抵抗の無機電子注入輸送層を有して

50

(7)

11

もよい。

【0059】このように、電子の導通パスを有し、ホールをブロックできる高抵抗の無機電子注入輸送層を発光層と陰電極との間に配置することで、発光層へ電子を効率よく注入することができ、発光効率が向上するとともに駆動電圧が低下する。

【0060】この高抵抗の無機電子注入輸送層は、第1成分として仕事関数4eV以下であって、アルカリ金属元素、およびアルカリ土類金属元素、およびランタノイド系元素から選択される1種以上の酸化物と、第2成分として仕事関数3～5eVの金属の1種以上とを含有するものである。

【0061】また、好ましくは高抵抗の無機電子注入輸送層の第2成分を、全成分に対して0.2～40 mol%含有させて導電パスを形成することにより、電子注入電極から発光層側の有機層へ効率よく電子を注入することができる。しかも、有機層から電子注入電極側へのホールの移動を抑制することができ、発光層でのホールと電子との再結合を効率よく行わせることができる。また、無機材料の有するメリットと、有機材料の有するメリットとを併せもった有機EL素子とすることができる。本発明の有機EL素子は、従来の有機電子注入輸送層を有する素子と同等かそれ以上の輝度が得られ、しかも、耐熱性、耐候性が高いので従来のものよりも寿命が長く、リークやダークスポットの発生も少ない。また、比較的高価な有機物質ばかりではなく、安価で入手しやすく製造が容易な無機材料も用いることで、製造コストを低減することもできる。

【0062】高抵抗の無機電子注入輸送層は、その抵抗率が好ましくは $1 \sim 1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 、特に $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ である。高抵抗の無機電子注入輸送層の抵抗率を上記範囲とすることにより、高い電子ブロック性を維持したまま電子注入効率を飛躍的に向上させることができる。高抵抗の無機電子輸送層の抵抗率は、シート抵抗と膜厚からも求めることができる。

【0063】高抵抗の無機電子注入輸送層は、好ましくは第1成分として仕事関数4eV以下、より好ましくは1～4eVであって、好ましくはLi, Na, K, Rb, CsおよびFrから選択される1種以上のアルカリ金属元素、または、好ましくはMg, CaおよびSrから選択される1種以上のアルカリ土類金属元素、または、好ましくはLaおよびCeから選択される1種以上のランタノイド系元素のいずれかの酸化物を含有する。これらのなかでも、特に酸化リチウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化セリウムが好ましい。これらを混合して用いる場合の混合比は任意である。また、これらの混合物中には酸化リチウムが $\text{Li}_2\text{O}$ 換算で、50 mol%以上含有されていることが好ましい。

【0064】高抵抗の無機電子注入輸送層は、さらに第2成分としてZn, Sn, V, Ru, SmおよびInか

12

ら選択される1種以上の元素を含有する。この場合の第2成分の含有量は、好ましくは0.2～40 mol%、より好ましくは1～20 mol%である。含有量がこれより少ないと電子注入機能が低下し、含有量がこれを超えるとホールブロック機能が低下してくる。2種以上を併用する場合、合計の含有量は上記の範囲にすることが好ましい。第2成分は金属元素の状態でも、酸化物の状態であってもよい。

【0065】高抵抗である第1成分中に導電性（低抵抗）の第2成分を含有させることにより、絶縁性物質中に導電物質が島状に存在するようになり、電子注入のためのホッピングパスが形成されるものと考えられる。

【0066】上記第1成分の酸化物は通常化学量論組成（stoichiometric composition）であるが、これから多少偏倚して非化学量論的組成（non-stoichiometry）となってもよい。また、第2成分も、通常、酸化物として存在するが、この酸化物も同様である。

【0067】高抵抗の無機電子輸送層には、他に、不純物として、Hやスパッタガスに用いるNe, Ar, Kr, Xe等を合計5at%以下含有していてもよい。

【0068】なお、高抵抗の無機電子輸送層全体の平均値としてこのような組成であれば、均一でなくてもよく、膜厚方向に濃度勾配を有する構造としてもよい。

【0069】高抵抗の無機電子輸送層は、通常、非晶質状態である。

【0070】高抵抗の無機電子輸送層の膜厚としては、好ましくは0.2～30nm、特に0.2～10nm程度が好ましい。電子注入層がこれより薄くても厚くても、電子注入層としての機能を十分に発揮できなくなってくる。

【0071】上記の高抵抗の無機電子輸送層の製造方法としては、スパッタ法、蒸着法などの各種の物理的または化学的な薄膜形成方法などが考えられるが、スパッタ法が好ましい。なかでも、上記第1成分と第2成分のターゲットを別個にスパッタする多元スパッタが好ましい。多元スパッタにすることで、それぞれのターゲットに好適なスパッタ法を用いることができる。また、1元スパッタとする場合には、第1成分と第2成分の混合ターゲットを用いてもよい。

【0072】高抵抗の無機電子輸送層をスパッタ法で形成する場合、スパッタ時のスパッタガスの圧力は、0.1～1Paの範囲が好ましい。スパッタガスは、通常のスパッタ装置に使用される不活性ガス、例えばAr, Ne, Xe, Kr等が使用できる。また、必要により $\text{N}_2$ を用いてもよい。スパッタ時の雰囲気としては、上記スパッタガスに加え $\text{O}_2$ を1～99%程度混合して反応性スパッタを行ってもよい。

【0073】スパッタ法としてはRF電源を用いた高周波スパッタ法や、DCスパッタ法等が使用できる。スパッタ装置の電力としては、好ましくはRFスパッタで

(8)

13

0.1~10W/cm<sup>2</sup>の範囲が好ましく、成膜レートは0.5~10nm/min、特に1~5nm/minの範囲が好ましい。

【0074】成膜時の基板温度としては、室温(25℃)~150℃程度である。

【0075】さらに、素子の有機層や電極の劣化を防ぐために、素子を封止板等により封止することが好ましい。封止板は、湿気の浸入を防ぐために、接着性樹脂層を用いて、封止板を接着し密封する。封止ガスは、Ar、He、N<sub>2</sub>等の不活性ガス等が好ましい。また、この封止ガスの水分含有量は、100ppm以下、より好ましくは10ppm以下、特に1ppm以下であることが好ましい。この水分含有量に下限値は特にないが、通常0.1ppm程度である。

【0076】封止板の材料としては、好ましくは平板状であって、ガラスや石英、樹脂等の透明ないし半透明材料が挙げられるが、特にガラスが好ましい。このようなガラス材として、コストの面からアルカリガラスが好ましいが、その他、ソーダ石灰ガラス、鉛アルカリガラス、ホウケイ酸ガラス、アルミノケイ酸ガラス、シリカガラス等のガラス組成のものも好ましい。特に、ソーダガラスで、表面処理の無いガラス材が安価に使用でき、好ましい。封止板としては、ガラス板以外にも、金属板、プラスチック板等を用いることもできる。

【0077】封止板は、スペーサーを用いて高さを調整し、所望の高さに保持してもよい。スペーサーの材料としては、樹脂ビーズ、シリカビーズ、ガラスビーズ、ガラスファイバー等が挙げられ、特にガラスビーズ等が好ましい。

【0078】なお、封止板に凹部を形成した場合には、スペーサーは使用しても、使用しなくてもよい。使用する場合は好ましい大きさとしては、前記範囲でよいが、特に2~8μmの範囲が好ましい。

【0079】接着剤としては、安定した接着強度が保て、気密性が良好なものであれば特に限定されるものではないが、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を用いることが好ましい。

【0080】本発明において、有機EL構造体を形成する基板としては、非晶質基板たとえばガラス、石英など、結晶基板たとえば、Si、GaAs、ZnSe、ZnS、GaP、InPなどがあげられ、またこれらの結晶基板に結晶質、非晶質あるいは金属のバッファ層を形成した基板も用いることができる。また金属基板としては、Mo、Al、Pt、Ir、Au、Pdなどを用いることができ、好ましくはガラス基板が用いられる。基板は、光取り出し側となる場合、上記電極と同様な光透過性を有することが好ましい。

【0081】さらに、本発明素子を、平面上に多数並べてもよい。平面上に並べられたそれぞれの素子の発光色を変えて、カラーのディスプレイにすることができる。

14

【0082】基板に色フィルター膜や蛍光性物質を含む色変換膜、あるいは誘電体反射膜を用いて発光色をコントロールしてもよい。

【0083】色フィルター膜には、液晶ディスプレイ等で用いられているカラーフィルターを用いれば良いが、有機EL素子の発光する光に合わせてカラーフィルターの特性を調整し、取り出し効率・色純度を最適化すればよい。

【0084】また、EL素子材料や蛍光変換層が光吸収するような短波長の外光をカットできるカラーフィルターを用いれば、素子の耐光性・表示のコントラストも向上する。

【0085】また、誘電体多層膜のような光学薄膜を用いてカラーフィルターの代わりにしても良い。

【0086】蛍光変換フィルター膜は、EL発光の光を吸収し、蛍光変換膜中の蛍光体から光を放出させることで、発光色の色変換を行うものであるが、組成としては、バインダー、蛍光材料、光吸収材料の三つから形成される。

【0087】蛍光材料は、基本的には蛍光量子収率が高いものを用いれば良く、EL発光波長域に吸収が強いことが望ましい。実際には、レーザー色素などが適しており、ローダミン系化合物・ペリレン系化合物・シアニン系化合物・フタロシアニン系化合物(サブフタロシアニン等も含む)ナフタロイミド系化合物・縮合環炭化水素系化合物・縮合複素環系化合物・スチリル系化合物・クマリン系化合物等を用いればよい。

【0088】バインダーは、基本的に蛍光を消光しないような材料を選べば良く、フォトリソグラフィ・印刷等で微細なパターンニングが出来るようなものが好ましい。また、基板上にホール注入電極と接する状態で形成される場合、ホール注入電極(ITO、IZO)の成膜時にダメージを受けないような材料が好ましい。

【0089】光吸収材料は、蛍光材料の光吸収が足りない場合に用いるが、必要のない場合は用いなくても良い。また、光吸収材料は、蛍光性材料の蛍光を消光しないような材料を選べば良い。

【0090】本発明の有機EL素子は、通常、直流駆動型、パルス駆動型のEL素子として用いられるが、交流駆動とすることもできる。印加電圧は、通常、2~30V程度とされる。

【0091】本発明の有機EL素子は、例えば図1に示すように、基板1/ホール注入電極2/ホール注入輸送層3/発光層4/電子注入輸送層5/陰電極(電子注入電極)6/保護層とが順次積層された構成とすることができる。図1において、ホール注入電極2と陰電極7の間には、駆動電源Eが接続されている。

【0092】また、上記発明の素子は、膜厚方向に多段に重ねてもよい。このような素子構造により、発光色の色調調整や多色化を行うこともできる。



(9)

15

【0093】本発明の有機EL素子は、ディスプレイとしての応用の他、例えばメモリ読み出し／書き込み等に利用される光ピックアップ、光通信の伝送路中における中継装置、フォトカプラ等、種々の光応用デバイスに用いることができる。

【0094】

【実施例】＜実施例1＞ガラス基板上に、ITO透明電極（ホール注入電極）を膜厚85nmで64ドット×7ラインの画素（一画素当たり280×280μm）を構成するよう成膜、パターニングした。次いで、パターニ

ングされたホール注入電極が形成された基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、煮沸エタノール中から引き上げて乾燥した。次いで、表面をUV/O<sub>3</sub>洗浄した後、真空蒸着装置の基板ホルダーに固定して、槽内を1×10<sup>-4</sup>Pa以下まで減圧した。

【0095】次いで、蒸着法により、4, 4', 4"-トリス（-N-（3-メチルフェニル）-N-フェニルアミノ）トリフェニルアミン（m-MTDATA: Tg = 76℃）を蒸着速度0.1nm/secで55nmの厚さに蒸着してホール注入層を形成した。

【0096】次いで、ホール注入層が形成された基板を120℃で10分間加熱処理した。

【0097】さらに、N, N'-ジフェニル-N, N'-m-トリル-4, 4'-ジアミノ-1, 1'-ビフェニル（TPD: Tg = 95℃）を蒸着速度0.1nm/secで20nmの厚さに蒸着してホール輸送層を形成した。

【0098】さらに、減圧を保ったまま、N, N', N'-テトラキス（m-ビフェニル）-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン（TPD）と、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム（Alq3）と、ルブレンをとを、全体の蒸着速度0.2nm/secとして40nmの厚さに蒸着し、発光層とした。TPD: Alq3 = 1: 1（重量比）、この混合物に対してルブレンを5体積%ドーブした。

【0099】さらに、減圧を保ったまま、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム（Alq3）を蒸着速度0.2nm/secとして40nmの厚さに蒸着し、電子注入輸送層とした。

【0100】次いで、減圧を保ったまま、ALLi（Li: 7at%）を1nmの厚さに蒸着し、続けてAlを200nmの厚さに蒸着し、電子注入電極および補助電極の陰電極とした。

【0101】最後にガラス封止して有機EL素子を得た。また比較サンプルとして、ホール注入層、ホール輸送層を加熱処理しないサンプルを作製した。

【0102】このようにして得られた有機EL素子サンプルを10サンプル用意し、これらのサンプルの各ドット間、ライン間について絶縁抵抗を測定し、リーク箇所

16

の有無を調べた。なお、200MΩ以下をリーク発生とした。その結果、本発明サンプルでは、リークの生じた画素は64×7×10=4480個中、2箇所とリーク発生率は0.26%以下であった。一方、比較サンプルでは64×7×10=4480個中、500箇所とリーク発生率は11%以上であった。

【0103】＜実施例2＞実施例1において、MTDATAを形成することなく、N, N'-ジフェニル-N, N'-m-トリル-4, 4'-ジアミノ-1, 1'-ビフェニル（TPD）のみを用いてホール注入輸送層とし、加熱処理を行った素子、また、上記N, N'-ジフェニル-N, N'-m-トリル-4, 4'-ジアミノ-1, 1'-ビフェニルに代えてN, N'-ビス（m-メチルフェニル）-N, N'-ジフェニル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンを用い、加熱処理を行った素子、また、ホール注入輸送層兼発光層としてN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス〔N-フェニル-N-4-トリル（4-アミノフェニル）〕ベンジジン（ATP34）またはルブレンをを用い、これを加熱処理した素子を作製し、実施例1と同様に評価したところ、実施例1と同様に、リークの発生を抑制できることがわかった。

【0104】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、電極間の部分的なショート、あるいは近似的なショート状態を防止し、リーク電流の発生による誤発光、表示ムラの生じない高品位で歩留まりのよい有機EL素子を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機EL素子の基本構成を示す概略断面図である。

【図2】本発明の有機EL素子のホール注入電極上に形成された有機層とゴミとの関係を示した概略断面図である。

【図3】従来の有機EL素子のホール注入電極上に形成された有機層とゴミとの関係を示した概略断面図である。

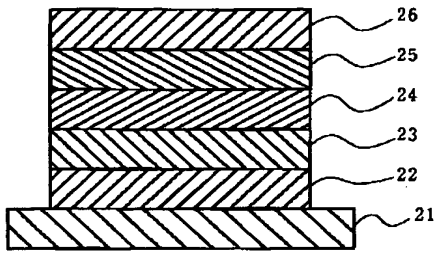
【図4】従来の有機EL素子のホール注入電極上に形成された有機層とゴミとの関係を示した概略断面図である。

【符号の説明】

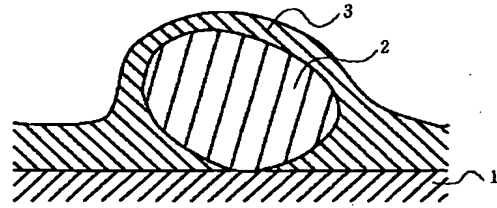
- 21 基板
- 22 ホール注入電極
- 23 有機ホール注入層
- 24 無機絶縁性ホール輸送層
- 25 発光層
- 26 電子注入輸送層
- 27 陰電極（電子注入電極）

(10)

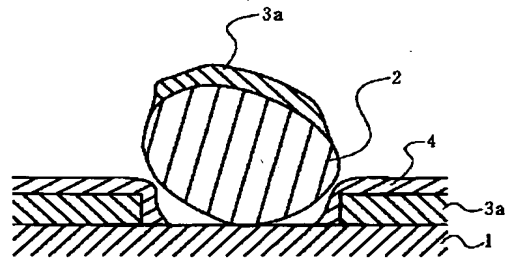
【図1】



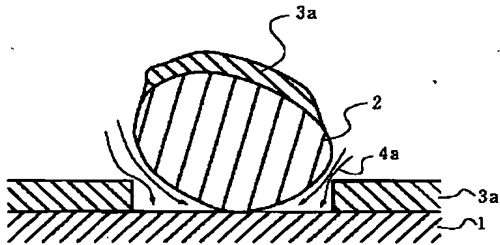
【図2】



【図4】



【図3】



# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-068272

(43)Date of publication of application : 16.03.2001

(51)Int.Cl.

H05B 33/22

H05B 33/10

H05B 33/14

(21)Application number : 11-236697

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 24.08.1999

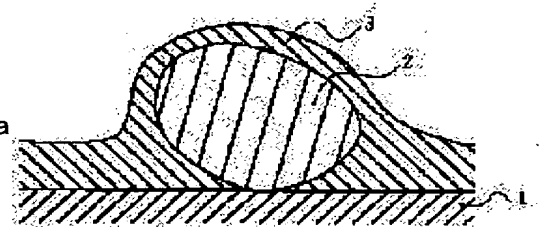
(72)Inventor : ARAI MICHIO  
NAKATANI KENJI

## (54) ORGANIC EL ELEMENT

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic EL element of high quality free from partial short-circuiting between electrodes, or an approximate short-circuiting condition therebetween, precluded from erroneous light emission and display unevenness caused by generation of a leak current, and enhanced in its yield.

SOLUTION: This element has a hole injection electrode 1, an electron injection electrodes, and an organic layer 3 contributing to light emitting function therebetween. The organic layer 3 containing a hole injection-transporting material is provided on the hole injection electrode 1, and the layer 3 is heat-treated at a glass transition temperature  $T_g$  or more of the hole injection-transporting material contained.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The organic layer in which it has a hole pouring electrode, an electron-injection electrode, and the organic layer that participates in a luminescence function inter-electrode [ these ], the organic layer which carried out the thermofusion was adjoined and formed on the aforementioned hole pouring electrode, and the parenthesis carried out the thermofusion is an organic EL element currently heat-treated above glass-transition-temperature Tg of the organic material to contain.

[Claim 2] The organic layer which carried out [ aforementioned ] the thermofusion is the organic EL element of the claim 1 containing hole pouring transportability material.

[Claim 3] The aforementioned heat-treatment temperature is the organic EL element of the claims 1 or 2 which are 100-250 degrees C.

[Claim 4] The thickness of the aforementioned hole pouring transporting bed is one organic EL element of the claims 1-3 which are 5-100nm.

[Claim 5] \*\* characterized by providing the following A hole pouring electrode and an electron-injection electrode Organic \*\*\*\*\* and duties \*\* \*\*\*\* \*\* (5) \*\*\*\*\* \*\* apology 4I - \*\*\*\*\* \*\* \*\*\*\*\* \*\* \*\*\*\* \*\* apology 4I-

\*\*\*\*\* (4) \*\*\*\*] \*\*\*\*\*' \*\*\*\* (4) \*\*\*\*\*  
\*\*]-\*\*\*\*\*[ which participates in a luminescence function inter-electrode  
[ these ]. \*\*\*\*\*]. \*\*\*\*\*

[Claim 6] The aforementioned thermofusion organic layer is the organic EL element of the claim 5 containing hole pouring transportability material.

[Claim 7] The aforementioned heat-treatment temperature is the manufacture method of the organic EL element of the claims 5 or 6 which are 100-250 degrees C.

[Claim 8] The manufacture method of one organic EL element of the claims 5-6 that the thickness of the aforementioned hole pouring transporting bed is 5-100nm.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the diaphragm structure of the organic EL element used for the element which impresses electric field to the thin film of an organic compound, and emits light in detail about organic EL (electroluminescence) element.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since an organic EL element can form an element by the large area on glass, research and development are advanced to the display. Generally an organic EL element is Alq<sub>3</sub> which forms transparent electrodes, such as ITO, on a glass substrate, shows the hole transporting bed of an organic amine system, and electronic conductivity on it, and shows strong luminescence. The laminating of the organic luminous layer which consists of material is carried out, and an electrode with still smaller work functions, such as MgAg, is formed, and it is considering as the basic element.

[0003] When manufacturing the display using such an organic EL element, in a mass-production process, it is an important technical problem what the rate of a defective is lessened. That is, in case the laminating of the organic layer is carried out unevenly or the laminating of the functional thin films, such as an electron-injection electrode, is carried out in a manufacturing process, a damage may be given to an organic layer, or an impurity may mix in the electron-injection electrode itself conversely, or it may oxidize, and the variation in defects, such as the so-called brightness nonuniformity and a dot defect, or quality may be produced. Especially generating of current leak is an important problem, if there is current (leakage current) to an opposite direction, a clo stroke and deterioration of display quality, such as brightness nonuniformity, will be caused, the energy expenditure which does not contribute to luminescence of generation of heat of a still more unnecessary element etc. will happen, and luminous efficiency will fall.

[0004] Except for a hole pouring electrode, the thickness of an organic layer and an electron-injection electrode of the conventional organic EL element is about 100-200nm. Thus, although the performance which was extremely excellent as a display can be demonstrated, emitting light by thin thickness will produce leak easily, when dust (detailed dust) exists at the time of membrane formation of an organic layer. That is, as shown in drawing 3, when dust 2 adheres to the front face which is a pixel after hole pouring electrode 1 membrane formation, if the organic layer 3 is formed by the vacuum deposition, according to a shadowing (shadowing) phenomenon, the good vacuum evaporation particle of rectilinear-propagation nature will not adhere to the portion of the shadow of dust, but a crevice will produce it into the portion of the shadow by which the organic layer 3 is not formed between the organic layers 3 and dust 2 which were formed.

[0005] And since the wraparound (throwing power) is good, particle 4a by which the spatter was carried out when the electron-injection electrode was formed by the spatter, as shown in drawing 4 will form a wraparound also in the portion of a shadow, and will form the electron-injection electrode 4 also in this portion. For this reason, in the portion of the shadow of dust 2, the direct file of the hole pouring electrode 1 and the electron-injection electrode 4 will be carried out through the organic layer 3, and a leakage current will flow.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It is high-definition and the purpose of this invention is a thing

which prevent inter-electrode partial short-circuit or an approximation short state, and incorrect luminescence by generating of a leakage current and display nonuniformity do not produce and for which the good organic EL element of the yield is realized.

[0007]

[Means for Solving the Problem] That is, the above-mentioned purpose is attained by the following composition.

(1) The organic layer in which it has a hole pouring electrode, an electron-injection electrode, and the organic layer that participates in a luminescence function inter-electrode [ these ], the organic layer which carried out the thermofusion was adjoined and formed on the aforementioned hole pouring electrode, and the parenthesis carried out the thermofusion is an organic EL element currently heat-treated above glass-transition-temperature  $T_g$  of the organic material to contain.

(2) The organic layer which carried out [ aforementioned ] the thermofusion is the organic EL element of the above (1) containing hole pouring transportability material.

(3) The aforementioned heat-treatment temperature is the above (1) or the organic EL element of (2) which is 100-250 degrees C.

(4) The thickness of the aforementioned hole pouring transporting bed is one organic EL element of above-mentioned (1) - (3) which is 5-100nm.

(5) It is the manufacture method of the organic EL element which has a hole pouring electrode, an electron-injection electrode, and the organic layer that participates in a luminescence function inter-electrode [ these ]. The manufacture method of the organic EL element which heat-treats above glass-transition-temperature  $T_g$  of the organic material which this thermofusion organic layer precursor contains, forms other organic layers and electron-injection electrode which have a luminescence function further one by one, and obtains an organic EL element after forming a thermofusion organic layer precursor on the aforementioned hole pouring electrode.

(6) The aforementioned thermofusion organic layer is the organic EL element of the above (5) containing hole pouring transportability material.

(7) The aforementioned heat-treatment temperature is the manufacture method of the above (5) which is 100-250 degrees C, or the organic EL element of (6).

(8) The manufacture method of one organic EL element of above-mentioned (5) - (6) that the thickness of the aforementioned hole pouring transporting bed is 5-100nm.

[0008]

[Function] As a result of this invention person's repeating research about the mechanism of generating of current leak, one of the main causes traced that existence of dust (detailed dust) was involving greatly. That is, if there is dust which adhered on the hole pouring electrode (ITO), the material of the organic layer by which upper shell film production of this dust is carried out will be formed by the few film production method of wraparounds, such as a vacuum deposition. However, since the electron-injection layer produced on an organic layer is usually formed of a spatter etc., its wraparound is good, it advances from the crevice produced between an organic layer and dust, a hole pouring electrode is reached, and an electron-injection electrode and a hole pouring electrode will be in a short circuit state.

[0009] By making an organic material fluidize, it can heat-treat at the temperature more than the glass transition point of the organic material which contains the organic layer formed on the hole pouring electrode like drawing 2 there, and it comes to surround dust 2, and it becomes impossible for particle 4a by which the spatter was carried out to enter into the portion of the aforementioned shadow, and it can prevent [ the reconstitution of the organic layer is carried out, ] generating of a leakage current so that a crevice may not be generated to dust 2 and dust 2 may be wrapped in.

[0010]

[Embodiments of the Invention] The organic EL element of this invention has a hole pouring electrode, an electron-injection electrode, and the organic layer that participates in a luminescence function inter-electrode [ these ], has an organic material and the thermofusion organic layer which contains charge pouring transportability material preferably on the aforementioned hole pouring electrode, and is heat-

treated above glass-transition-temperature  $T_g$  of the organic material which the thermofusion organic layer of a parenthesis contains and which is charge pouring transportability material preferably.

[0011] Thus, by heat-treating the organic material formed on the hole pouring electrode, and the organic layer which contains charge pouring transportability material preferably, it flows so that an organic material and the surroundings of the dust and the foreign matter which charge pouring transportation material fused preferably and adhered on the hole pouring electrode with surface tension may be surrounded, and the reconstitution of the organic layer is carried out. For this reason, foreign matters, such as dust which adhered on the hole pouring electrode, come to be enclosed by the organic material, and can prevent the partial short circuit of a hole pouring electrode and an electron-injection electrode.

[0012] The organic EL element of this invention has the organic layer which contains charge transportability material preferably as a thermofusion organic layer between a luminous layer and a hole pouring electrode.

[0013] Although there are hole pouring transportability material, electron-injection transportability material, etc. which are mentioned later as a charge transportability material, it is hole pouring transportability material more preferably.

[0014] The various organic compounds indicated by JP,63-295695,A, JP,2-191694,A, JP,3-792,A, JP,5-234681,A, JP,5-239455,A, JP,5-299174,A, JP,7-126225,A, JP,7-126226,A, JP,8-100172,A, and the EP0650955A1 grade can be used for hole pouring transportability material. For example, they are a tetrapod aryl BENJISHIN compound (a triaryl diamine or triphenyl diamine : TPD), the third class amine of aromatic series, a hydrazone derivative, a carbazole derivative, a triazole derivative, an imidazole derivative, the OKISA diazole derivative that has an amino group, the poly thiophene, etc.

[0015] Quinoline derivatives, such as an organometallic complex which makes a ligand eight quinolinols, such as tris (8-quinolinolato) aluminum (Alq3), or the derivative of those, an OKISA diazole derivative, a perylene derivative, a pyridine derivative, a pyrimidine derivative, a quinoxaline derivative, a diphenyl quinone derivative, a nitration fluorene derivative, etc. can be used for electron-injection transportability material.

[0016] Even if only one sort is used for these compounds, they may use two or more sorts together. What is necessary is to make it another layer, to carry out a laminating or just to mix, when using two or more sorts together.

[0017] The glass transition temperature  $T_g$  of these matter is about 60-150 degrees C, and its about 90-130-degree C thing is preferably desirable.

[0018] Considering as the degree of vacuum below 10-4 Pa, although especially the conditions of vacuum deposition are not limited, an evaporation rate is 0.01 - 1 nm/sec. Considering as a grade is desirable. Moreover, it is desirable to form each class continuously in a vacuum. If it forms continuously in a vacuum, since it can prevent an impurity sticking to the interface of each class, a high property is acquired. Moreover, driver voltage of an element can be made low or generating and growth of a dark spot can be suppressed.

[0019] When using a vacuum deposition method for formation of a thermofusion organic layer and making one layer contain two or more compounds, it is desirable that carry out the temperature control of each boat into which the compound was put individually, and it carries out vapor codeposition.

[0020] A thermofusion organic layer is heat-treated at the temperature more than glass-transition-temperature  $T_g$  of the organic material to contain. By heat-treating at the temperature more than  $T_g$ , an organic material fluidizes and foreign matters, such as dust which has adhered on a hole pouring electrode, are surrounded.

[0021] Heat-treatment temperature is below temperature that does not give a damage preferably to the substrate used as a ground, a resist, an insulating material, filter material, etc. that what is necessary is just more than glass-transition-temperature  $T_g$  of hole pouring transportability material. Specifically, 350 degrees C or less are 300 degrees C or less more preferably. Furthermore, it is desirable that it is a 100-250-degree C temperature requirement. If heating temperature is too high, hole pouring transportability material will deteriorate and a hole pouring transportation function will fall. What is necessary is just to



perform most heating temperature in the case of containing two or more kinds of organic materials in a thermofusion organic layer among the organic materials to contain above low glass-transition-temperature T<sub>g</sub>. It is because at least one or more kinds of organic materials fluidize and should just be.

[0022] Especially as time of heat-treatment, although not limited, it is usually 5 minutes – about 1 hour. As an atmosphere under heat-treatment, in order to prevent degradation of an organic material, and transformation, there is no oxygen, for example, it is desirable to carry out in N<sub>2</sub>, Ar, or a mixed atmosphere of these inert gas.

[0023] After heat-treating a thermofusion organic layer, the organic layer which participates in a luminescence function is formed further preferably. The luminous layer which has a luminescence function is contained in this organic layer. Moreover, it is good also considering the luminous layer itself as a thermofusion organic layer.

[0024] A luminous layer consists of one kind which participates in a luminescence function at least, or two kinds or more of organic compound thin film, or its cascade screen.

[0025] A luminous layer has a hole (electron hole) and electronic pouring functions, those transportation functions, and the function to make the reunion of a hole and an electron generate an exciton. An electron and a hole can be poured in and conveyed with easily and sufficient balance by using a neutral compound for a luminous layer comparatively electronically.

[0026] Although especially the thickness of a luminous layer is not restricted and changes also with formation methods, it is usually desirable to be especially referred to as 10–300nm about 5–500nm.

[0027] The luminous layer of an organic EL element is made to contain the fluorescence nature matter which is the compound which has a luminescence function. At least one sort chosen from compounds, such as a compound which is indicated by JP,63–264692,A, for example, a Quinacridone, rubrene, and styryl system coloring matter, as such fluorescence nature matter, for example is mentioned. moreover, quinoline derivatives, such as metal complex coloring matter which makes a ligand eight quinolinols, such as tris (8-quinolinolato) aluminum, or the derivative of those, a tetrapod phenyl butadiene, an anthracene, a perylene, a coronene, and a 12-phtalo peri -- non, a derivative etc. is mentioned Furthermore, a phenyl anthracene derivative given in JP,8–12600,A (Japanese Patent Application No. No. 110569 [ six to ]), a tetrapod aryl ethene derivative given in JP,8–12969,A (Japanese Patent Application No. No. 114456 [ six to ]), etc. can be used.

[0028] Moreover, it is desirable to use it combining the host substance which can emit light by itself, and the use as a dopant is desirable. As for the content of the compound in the luminous layer in such a case, it is desirable that they are 0.01 to 10 volume % and further 0.1 to 5 volume %. Moreover, by the rubrene system, a 0.01 – 20 volume % grade is desirable. The luminescence wavelength property of a host substance can be changed by using it combining a host substance, and while luminescence which shifted to long wavelength is attained, the luminous efficiency and stability of an element improve.

[0029] As a host substance, a quinolinolato complex is desirable and the aluminum complex which makes an eight quinolinol or its derivative a ligand further is desirable. As such an aluminum complex, what is indicated by JP,63–264692,A, JP,3–255190,A, JP,5–70733,A, JP,5–258859,A, JP,6–215874,A, etc. can be mentioned.

[0030] First specifically Tris (8-quinolinolato) aluminum, screw (8-quinolinolato) magnesium, Screw ((BENZO f)-8-quinolinolato) zinc, a screw (2-methyl-8-quinolinolato) aluminum oxide, A tris (8-quinolinolato) indium, tris (5-methyl-8-quinolinolato) aluminum, 8-quinolinolato lithium, a tris (5-chloro-8-quinolinolato) gallium, There are screw (5-chloro-8-quinolinolato) calcium, 5, 7-dichloro-8-quinolinolato aluminum, tris (5, 7-dibromo-8-hydroxy quinolinolato) aluminum, poly [zinc (II)-screw (8-hydroxy-5-kino RINIRU) methane], etc.

[0031] You may be the aluminum complex which has other ligands besides an eight quinolinol or its derivative. moreover, as such a thing Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (phenolate) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (ORUTO-cresolate) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (meter cresolate) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (Para-cresolate) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (ortho-phenylphenolate) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (meta-

phenylphenolate) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (para-phenylphenolate) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (2,3-dimethylphenolate) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (2, 6-dimethyl phenolate) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (3, 4-dimethyl phenolate) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (3, 5-dimethyl phenolate) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (3, 5-G tert-butyl phenolate) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (2, 6-diphenyl phenolate) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (2, 4, 6-triphenyl phenolate) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (2, 3, 6-trimethyl phenolate) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (2, 3, 5, 6-tetramethyl phenolate) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (1-NAFUTORATO) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (2-NAFUTORATO) aluminum (III), Screw (2, 4-dimethyl-8-quinolinolato) (ortho-phenylphenolate) aluminum (III), Screw (2, 4-dimethyl-8-quinolinolato) (para-phenylphenolate) aluminum (III), Screw (2, 4-dimethyl-8-quinolinolato) (meta-phenylphenolate) aluminum (III), Screw (2, 4-dimethyl-8-quinolinolato) (3, 5-dimethyl phenolate) aluminum (III), Screw (2, 4-dimethyl-8-quinolinolato) (3, 5-G tert-butyl phenolate) aluminum (III), Screw (2-methyl-4-ethyl-8-quinolinolato) (Para-cresolate) aluminum (III), Screw (2-methyl-4-methoxy-8-quinolinolato) (para-phenylphenolate) aluminum (III), screw (2-methyl-5-cyano-8-quinolinolato) (ORUTO-cresolate) aluminum (III) and screw (2-methyl-6-trifluoromethyl-8-quinolinolato) (2-NAFUTORATO) aluminum (III) etc. -- it is [0032] In addition, screw (2-methyl-8-quinolinolato) aluminum (III)-mu-OKISO-screw (2-methyl-8-quinolinolato) aluminum (III), Screw (2, 4-dimethyl-8-quinolinolato) aluminum (III)-mu-OKISO-screw (2, 4-dimethyl-8-quinolinolato) aluminum (III), Screw (4-ethyl-2-methyl-8-quinolinolato) aluminum (III)-mu-OKISO-screw (4-ethyl-2-methyl-8-quinolinolato) aluminum (III), Screw (2-methyl-4-methoxy quinolinolato) aluminum (III)-mu-OKISO-screw (2-methyl-4-methoxy quinolinolato) aluminum (III), Screw (5-cyano-2-methyl-8-quinolinolato) aluminum (III)-mu-OKISO-screw (5-cyano-2-methyl-8-quinolinolato) aluminum (III), screw (2-methyl-5-trifluoromethyl-8-quinolinolato) aluminum (III)-mu-OKISO-screw (2-methyl-5-trifluoromethyl-8-quinolinolato) aluminum (III) etc. -- you may be .

[0033] As other host substances, a phenyl anthracene derivative given in JP,8-12600,A (Japanese Patent Application No. No. 110569 [ six to ]), a tetrapod aryl ethene derivative given in JP,8-12969,A (Japanese Patent Application No. No. 114456 [ six to ]), etc. are desirable.

[0034] A luminous layer may serve as an electron-injection transporting bed, and, in such a case, it is desirable to use tris (8-quinolinolato) aluminum etc. What is necessary is just to carry out the vacuum evaporation of these fluorescence nature matter.

[0035] Moreover, as for a luminous layer, it is also desirable to consider as the mixolimnion of at least one sort of hole pouring transportability compounds and at least one sort of electron-injection transportability compounds if needed, and it is desirable to make a dopant contain in this mixolimnion further. As for the content of the compound in such a mixolimnion, it is desirable to consider as 0.01 to 20 volume % and further 0.1 to 15 volume %.

[0036] In a mixolimnion, since the hopping-conduction path of a carrier is made, each carrier moves very sexually in the inside of the advantageous matter, since reverse polar carrier pouring stops being able to happen easily, an organic compound stops being able to receive a damage easily and it has the advantage that an element life is extended. Moreover, while being able to change the luminescence wavelength property which the mixolimnion itself has by making such a mixolimnion contain the above-mentioned dopant and being able to make luminescence wavelength shift to long wavelength, luminescence intensity can be raised and the stability of an element can also be raised.

[0037] What is necessary is just to choose respectively the hole pouring transportability compound and electron-injection transportability compound which are used for a mixolimnion from the compound of the below-mentioned hole pouring transportability, and the compound of electron-injection transportability.

[0038] As a compound of electron-injection transportability, it is desirable to use a quinoline derivative, the metal complex which makes an eight quinolinol or its derivative a ligand further, especially tris (8-quinolinolato) aluminum (Alq3). Moreover, it is also desirable to use the above-mentioned phenyl anthracene derivative and a tetrapod aryl ethene derivative.

[0039] It is still more desirable to use the amine derivative which had strong fluorescence as a compound

of hole pouring transportability, for example, the triphenyl diamine derivative which is the above-mentioned hole transportation material, and a styryl amine derivative and an amine derivative with the aromatic condensed ring.

[0040] Although the mixing ratio in this case is based on each carrier mobility and carrier concentration, generally, the weight ratio of a compound which has the compound / electron-injection transportation function of a hole pouring transportability compound is desirable to 1 / 99 – 99/1, and a pan, and it is desirable to make it 10 / 90 – 90/10, and become about 20 / 80 to 80/20 preferably especially.

[0041] Moreover, the thickness of a mixolimnion is more than the thickness equivalent to a molecular-layer monostromatic, and it is desirable to carry out to under the thickness of an organic compound layer. It is desirable to specifically be referred to as 1–85nm, and it is desirable to be especially referred to as 5–50nm further 5–60nm.

[0042] Moreover, although the vapor codeposition evaporated from a different source of vacuum evaporation as the formation method of a mixolimnion is desirable, when vapor pressure (evaporating temperature) is of the same grade or very near, it can be made to be able to mix within the same vacuum evaporation board beforehand, and vacuum evaporation can also be carried out. Although it is more desirable for compounds to mix the mixolimnion uniformly, depending on the case, a compound may exist in the shape of an island. Generally a luminous layer forms a luminous layer in predetermined thickness by carrying out the vacuum evaporation of the organic fluorescent substance, or making it distribute in a resin binder, and coating.

[0043] It is desirable to use the above-mentioned electron-injection transportability material for the electron-injection transporting bed which consists of an organic material.

[0044] An electron-injection transporting bed may serve as a luminous layer, and, in such a case, it is desirable to use tris (8-quinolinolato) aluminum etc. Formation of an electron-injection layer should just be based on vacuum evaporation etc. like a luminous layer.

[0045] Although especially the thickness of an organic electron-injection transporting bed is not restricted and changes also with formation methods, it is usually desirable to be especially referred to as 10–300nm about 5–500nm.

[0046] It is desirable to use a vacuum deposition method for formation of a luminous layer and an electron-injection transporting bed, since a homogeneous thin film can be formed. Considering as the degree of vacuum of 10 – 4 or less Pa, although especially the conditions of vacuum deposition are not limited, an evaporation rate is 0.01 – 1 nm/sec. Considering as a grade is desirable. Moreover, it is desirable to form each class continuously in a vacuum. If it forms continuously in a vacuum, since it can prevent an impurity sticking to the interface of each class, a high property is acquired. Moreover, driver voltage of an element can be made low or generating and growth of a dark spot can be suppressed.

[0047] When using a vacuum deposition method for formation of these each class and making one layer contain two or more compounds, it is desirable that carry out the temperature control of each boat into which the compound was put individually, and it carries out vapor codeposition.

[0048] When a vacuum deposition method is used, an amorphous state or the diameter of crystal grain is 0.2 micrometers. The following homogeneous thin films are obtained. The diameter of crystal grain is 0.2 micrometers. If it has exceeded, it will become uneven luminescence, driver voltage of an element must be made high, and the injection efficiency of an electron and a hole will also fall remarkably.

[0049] As for a hole pouring electrode material, what can pour in a hole efficiently to a hole pouring layer etc. is desirable, and its matter which is 4.5eV – 5.5eV of work functions is desirable. Specifically, what considered either tin dope indium oxide (ITO), zinc dope indium oxide (IZO), indium oxide (In 2O<sub>3</sub>), the tin oxide (SnO<sub>2</sub>) and the zinc oxide (ZnO) as the main composition is desirable. These oxides may be somewhat deflected from the stoichiometric composition. In 2O<sub>3</sub> Receiving SnO<sub>2</sub> Further 5 – 12wt% of a mixing ratio is desirable 1 – 20wt%. Moreover, In 2O<sub>3</sub> in IZO The mixing ratio of receiving ZnO is usually about 12–32wt%.

[0050] The hole pouring electrode may contain the silicon oxide (SiO<sub>2</sub>) in order to adjust a work function. The content of a silicon oxide (SiO<sub>2</sub>) is SiO<sub>2</sub> to ITO. About 0.5 – 10% is desirable at a mol ratio. SiO<sub>2</sub> The

work function of ITO increases by containing.

[0051] As for especially the electrode of the side which takes out light, it is desirable that a luminescence wavelength-range region and a light transmittance [ especially usually as opposed to each luminescence light 400–700nm ] are 90% or more 80 more% or more 50% or more. If permeability becomes low too much, the luminescence from a luminous layer itself will decline and it will become difficult to get about brightness required as a light emitting device.

[0052] Especially the thickness of an electrode has the desirable range of 50–300nm 50–500nm. Moreover, although especially a limit does not have the upper limit, if not much thick, the worries about decline in permeability, ablation, etc. will arise. When thickness is too thin, sufficient effect is not acquired but there is a problem also in respect of the film intensity at the time of manufacture etc.

[0053] The following can be used for a cathode if needed as an electrode which has electron-injection nature in combination with an organic electron-injection transporting bed etc. For example, K, Li, Na, Mg, La, Ce, calcium, Sr, Ba, Sn, Two components which contain them in order to raise metallic element simple substances, such as Zn and Zr, or stability, The alloy system of three components, for example, Ag-Mg, (Ag:0.1 – 50at%), aluminum-Li (Li:0.01 – 14at%), In-Mg (Mg:50 – 80at%), aluminum-calcium (calcium:0.01 – 20at%), etc. are mentioned.

[0054] What is necessary is just to set especially preferably 0.1nm or more of 0.5nm or more of thickness of a cathode thin film to 1nm or more that what is necessary is just to consider as the thickness more than [ which can perform an electron injection enough ] fixed. Moreover, although there is especially no limit in the upper limit, thickness is just usually about 1–500nm.

[0055] In combination with the following inorganic electron-injection transporting bed of high resistance, since the cathode (electron-injection electrode) does not need to have electron-injection nature by the low work function, it does not need to be limited and the usual metal can be used for it. Especially, metallic elements chosen from aluminum, Ag, In, Ti, Cu, Au, Mo, W, Pt, Pd and nickel, especially aluminum and Ag, such as one sort or two etc. sorts, are desirable in respect of conductivity or the ease of treatment.

[0056] What is necessary is just to set preferably 50nm or more of thickness of these cathodes thin film to 100nm or more that what is necessary is just to consider as the thickness more than [ which can give an electron to an inorganic insulation electron-injection transporting bed ] fixed. Moreover, although there is especially no limit in the upper limit, thickness is just usually about 50–500nm.

[0057] What is necessary is just to usually set it to about 50–500nm as thickness of the whole which combined the cathode and the protective layer, although there is especially no limit.

[0058] The organic EL element of this invention may be replaced with an organic electron-injection transporting bed, and may have the inorganic electron-injection transporting bed of high resistance.

[0059] Thus, it has an electronic flow path, and while an electron can be efficiently poured in to a luminous layer and luminous efficiency improves by arranging the inorganic electron-injection transporting bed of high resistance which can block a hole between a luminous layer and a cathode, driver voltage falls.

[0060] This inorganic electron-injection transporting bed of high resistance is 4eV or less of work functions as the 1st component, and contains one or more sorts of the metal of 3–5eV of work functions as one or more sorts of oxides chosen from an alkali-metal element, an alkaline-earth-metal element, and a lanthanoids system element, and the 2nd component.

[0061] moreover, the 2nd component of the desirable inorganic electron-injection transporting bed of high resistance — all components — receiving — 0.2 – 40 mol% — an electron can be efficiently poured in from an electron-injection electrode to the organic layer by the side of a luminous layer by making it contain and forming an electric conduction path And movement of the hole from an organic layer to an electron-injection electrode side can be suppressed, and the reunion of the hole in a luminous layer and an electron can be made to perform efficiently. Moreover, it can consider as the organic EL element having the merit which inorganic material has, and the merit which an organic material has. To the element which has the conventional organic electron-injection transporting bed, or the brightness beyond it is obtained, and moreover, since thermal resistance and weatherability are high, the organic EL element of this invention has a long life, and also has less leak and generating of a dark spot than the conventional thing. Moreover,

a manufacturing cost can also be reduced not only by the comparatively expensive organic substance but by the thing for which inorganic material with easy manufacture is also used that it is cheap and is easy to receive.

[0062] The resistivity is especially desirable and the inorganic electron-injection transporting bed of high resistance is  $1 \times 10^3$  to  $1 \times 10^8$  ohm-cm. It is  $\Omega$ -cm. By making the resistivity of the inorganic electron-injection transporting bed of high resistance into the above-mentioned range, electron-injection efficiency can be raised by leaps and bounds, with high electronic block nature maintained. It can ask for the resistivity of the inorganic electronic transporting bed of high resistance also from sheet resistance and thickness.

[0063] Preferably the inorganic electron-injection transporting bed of high resistance as the 1st component 4eV or less of work functions, One or more sorts of alkali-metal elements which are 1–4eV more preferably and are preferably chosen from Li, Na, K, Rb, Cs, and Fr, Or the oxide of either one or more sorts of alkaline-earth-metal elements preferably chosen from Mg, calcium, and Sr or one or more sorts of lanthanoids system elements which are preferably chosen from La and Ce is contained. Also in these, a lithium oxide, a magnesium oxide, a calcium oxide, and a cerium oxide are especially desirable. The mixing ratio in the case of mixing and using these is arbitrary. moreover -- the inside of such mixture -- a lithium oxide --  $\text{Li}_2\text{O}$  conversion -- more than 50 mol% -- containing is desirable

[0064] The inorganic electron-injection transporting bed of high resistance contains one or more sorts of elements further chosen from Zn, Sn, V, Ru, Sm, and In as the 2nd component. the content of the 2nd component in this case -- desirable -- 0.2 – 40 mol% -- it is 1 – 20 mol% more preferably If there are few contents than this, an electron-injection function will fall, and if a content exceeds this, a hole block function will fall. When using two or more sorts together, as for a total content, it is desirable to make it the above-mentioned range. The 2nd component may be in the state of an oxide also in the state of a metallic element.

[0065] By making the 2nd conductive (low resistance) component contain in the 1st component which is high resistance, conductive material comes to exist in the shape of an island in the insulating matter, and it is thought that the hopping path for an electron injection is formed.

[0066] Although the oxide of the 1st component of the above is usually a stoichiometric composition (stoichiometric composition), it may be deflected somewhat after this and may serve as nonstoichiometric composition (non-stoichiometry). Moreover, usually, the 2nd component exists as an oxide and its same is said of this oxide.

[0067] Ne, Ar, Kr, Xe, etc. which are elsewhere used for H or spatter gas as an impurity at the inorganic electronic transporting bed of high resistance -- a total of 5 -- less than [ at% ] -- you may contain

[0068] In addition, with such composition as the average of the inorganic whole electronic transporting bed of high resistance, it may not be uniform and is good also as structure of having a concentration gradient in the direction of thickness.

[0069] The inorganic electronic transporting bed of high resistance is usually an amorphous state.

[0070] As thickness of the inorganic electronic transporting bed of high resistance, about 0.2–10nm is especially preferably desirable 0.2–30nm. Even if an electron-injection layer is thinner than this and it is thick, it becomes impossible to fully demonstrate the function as an electron-injection layer.

[0071] A spatter is desirable although various kinds of physical or chemical thin film formation methods, such as a spatter and a vacuum deposition, etc. can be considered as the manufacture method of the above-mentioned inorganic electronic transporting bed of high resistance. Especially, the plural spatters which carry out the spatter of the target of the 1st component of the above and the 2nd component separately are desirable. The suitable spatter for each target can be used by making it plural spatters. Moreover, when considering 1 yuan as a spatter, you may use the mixed target of the 1st component and the 2nd component.

[0072] When forming the inorganic electronic transporting bed of high resistance by the spatter, the pressure of the spatter gas at the time of a spatter has the desirable range of 0.1–1Pa. The inert gas used for the usual sputtering system, for example, Ar, Ne, Xe, Kr, etc., can be used for spatter gas. Moreover, it

is N<sub>2</sub> by the need. You may use. As an atmosphere at the time of a spatter, it adds to the above-mentioned spatter gas, and is O<sub>2</sub>. It may mix about 1 to 99%, and a reactant spatter may be performed.

[0073] The RF spatter using RF power supply as a spatter, DC spatter, etc. can be used. As power of a sputtering system, it is 0.1 – 10 W/cm<sup>2</sup> by RF spatter preferably. The range is desirable and a membrane formation rate is 0.5 – 10 nm/min, especially 1 – 5 nm/min. The range is desirable.

[0074] As substrate temperature at the time of membrane formation, it is about room temperature (25 degrees C) – 150 degree C.

[0075] Furthermore, in order to prevent degradation of the organic layer of an element and an electrode, it is desirable to close an element with a closure board etc. In order to prevent permeation of moisture, an adhesive resin layer is used for a closure board, and it pastes up and seals a closure board. closure gas -- Ar, helium, and N<sub>2</sub> etc. -- inert gas etc. is desirable. Moreover, the moisture content of this closure gas is 100 ppm. It is 10 ppm more preferably hereafter. It is 1 ppm especially hereafter. It is desirable that it is the following. Although there is especially no lower limit in this moisture content, it is usually 0.1 ppm. It is a grade.

[0076] Especially glass is desirable, although it is plate-like preferably as a material of a closure board and the transparency or translucent material of glass, a quartz, a resin, etc., etc. is mentioned. As such glass material, although the field of cost to alkali glass is desirable, the thing of glass composition, such as a soda lime glass, lead alkali glass, borosilicate glass, aluminosilicate glass, and a silica glass, is also desirable. The glass material which does not have surface treatment especially at a soda glass can use it cheaply, and is desirable. As a closure board, a metal plate, a plastic sheet, etc. can also be used besides a glass plate.

[0077] A closure board may adjust height using a spacer and may hold it in desired height. As a material of a spacer, a resin bead, a silica bead, a glass bead, glass fiber, etc. are mentioned, and a glass bead etc. is especially desirable.

[0078] In addition, when a crevice is formed in a closure board, even if it uses it, it is not necessary to use a spacer. As a desirable size in the case of using it, although it is good in the aforementioned range, it is 2–8 micrometers especially. The range is desirable.

[0079] Although the stable bond strength can be maintained as adhesives, and it is not limited especially if airtightness is good, it is desirable to use a cation hardening type ultraviolet-rays hardening type epoxy resin adhesive.

[0080] In this invention, as a substrate which forms organic EL structure, a crystal substrate, for example, Si, GaAs, ZnSe, ZnS, GaP, InP, etc. are raised, and an amorphous substrate, for example, glass, a quartz, etc. can also use for these crystal substrates a crystalline substance and the substrate in which the buffer layer of amorphous or a metal was formed. Moreover, as a metal substrate, Mo, aluminum, Pt, Ir, Au, Pd, etc. can be used, and a glass substrate is used preferably. When becoming an optical ejection side, as for a substrate, it is desirable to have the same light-transmission nature as the above-mentioned electrode.

[0081] Furthermore, you may arrange many this invention elements in on a flat surface. The luminescent color of each element arranged in on a flat surface can be changed, and it can be made the display of a color.

[0082] You may control the luminescent color using the color conversion film which contains a color filter film and the fluorescence nature matter in a substrate, or a dielectric reflective film.

[0083] What is necessary is to adjust the property of a light filter according to the light in which an organic EL element emits light, and just to optimize ejection efficiency and color purity, although what is necessary is just to use for a color filter film the light filter used by the liquid crystal display etc.

[0084] Moreover, if the light filter which can cut the outdoor daylight of short wavelength in which EL-element material and a fluorescence conversion layer carry out an optical absorption is used, the contrast of the lightfastness and a display of an element will also improve.

[0085] Moreover, it is good as for instead of a light filter using an optical thin film like a dielectric multilayer.

[0086] Although a fluorescence conversion filter film is absorbing the light of EL luminescence and making light emit from the fluorescent substance in a fluorescence conversion film and performs color conversion of the luminescent color, it is formed from three, a binder, fluorescence material, and optical-absorption

material, as composition.

[0087] As for fluorescence material, it is [ that what is necessary is just to use what has a high fluorescence quantum yield ] fundamentally desirable for absorption to be strong in EL luminescence wavelength region. What is necessary is in fact, for laser coloring matter etc. to be suitable and just to use a rhodamine system compound, a perylene system compound and a cyanine system compound, a phthalocyanine system compound (for sub phthalocyanine etc. to be included) naphthalo imide system compound and a condensed-ring hydrocarbon system compound, a condensation heterocycle system compound, a styryl system compound, a coumarin system compound, etc.

[0088] As for a binder, what can perform detailed patterning in photo lithography, printing, etc. is [ that what is necessary is just to choose material which does not quench fluorescence fundamentally ] desirable. Moreover, when formed in the state of touching a hole pouring electrode, on a substrate, material which does not receive a damage at the time of membrane formation of a hole pouring electrode (ITO, IZO) is desirable.

[0089] Although it uses when the optical absorption of fluorescence material is insufficient, when there is no need, it is not necessary to use optical-absorption material. Moreover, optical-absorption material should just choose material which does not quench the fluorescence of fluorescence nature material.

[0090] Usually, although the organic EL element of this invention is used as a direct-current drive type and pulse drive type EL element, it can also be considered as an alternating current drive. Applied voltage is usually 2-30V. It considers as a grade.

[0091] The organic EL element of this invention can be considered as the composition to which the laminating of substrate 1 / hole pouring electrode 2 / hole pouring transporting bed 3 / luminous layer 4 / electron-injection transporting bed 5 / cathode (electron-injection electrode) 6 / the protective layer was carried out one by one, as shown in drawing 1 . In drawing 1 , the drive power supply E is connected between the hole pouring electrode 2 and the cathode 7.

[0092] Moreover, you may put the element of the above-mentioned invention on multi-stage in the direction of thickness. Such element structure can also perform color tone adjustment and multiple-color-izing of the luminescent color.

[0093] The organic EL element of this invention can be used for various optical application devices, such as repeating installation in the transmission line, the others, for example, the optical pickup which makes a note and is used for read-out/writing, as a display, of optical communication, and a photo coupler.

[ application ]

[0094]

[Example] On the <example 1> glass substrate, membranes were formed and patterning of the ITO transparent electrode (hole pouring electrode) was carried out so that the pixel (280x280 micrometers per pixel) of 64 dot x7 line might be constituted from 85nm of thickness. Subsequently, the substrate in which the hole pouring electrode by which patterning was carried out was formed was cleaned ultrasonically using neutral detergent, an acetone, and ethanol, and it pulled up out of boiling ethanol, and dried. Subsequently, it is a front face UV/O3 After washing, it fixed to the substrate electrode holder of a vacuum evaporation system, and the inside of a tub was decompressed to  $1 \times 10^{-4}$  or less Pa.

[0095] Subsequently, by the vacuum deposition, the vacuum evaporation of 4, 4', and the 4''-tris (-N-(3-methylphenyl)-N-phenylamino) triphenylamine (m-MTDATA: Tg=76 degree C) was carried out to the thickness of 55nm by evaporation-rate 0.1 nm/sec, and the hole pouring layer was formed.

[0096] Subsequently, the substrate in which the hole pouring layer was formed was heat-treated for 10 minutes at 120 degrees C.

[0097] furthermore, N and N' - diphenyl-N and N' -- the -m-tolyl -4 and 4' -- the - diamino -1 and 1' -- the vacuum evaporation of the - biphenyl (TPD: Tg=95 degree C) was carried out to the thickness of 20nm by evaporation-rate 0.1 nm/sec, and the hole transporting bed was formed

[0098] furthermore, having maintained reduced pressure -- N, N, N', and N' - tetrakis (m-biphenyl) -1 and 1' -- the - biphenyl -4 and 4' -- the vacuum evaporation of - diamine (TPD), tris (8-quinolinolato) aluminum (Alq3), and the rubrene was carried out to the thickness of 40nm as whole evaporation-rate 0.2

nm/sec, and they were made into the luminous layer. The 5 volume % dope of rubrene was done to TPD:Alq<sub>3</sub> = 1:1 (weight ratio) and this mixture.

[0099] Furthermore, vacuum evaporation was carried out to the thickness of 40nm by having made tris (8-quinolinolato) aluminum (Alq<sub>3</sub>) into evaporation-rate 0.2 nm/sec, with reduced pressure maintained, and it considered as the electron-injection transporting bed.

[0100] Subsequently, with reduced pressure maintained, the vacuum evaporation of the AlLi (Li:7at%) was carried out to the thickness of 1nm, and the vacuum evaporation of the aluminum was continuously carried out to the thickness of 200nm, and it considered as the cathode of an electron-injection electrode and an auxiliary electrode.

[0101] Glass closure was carried out at the last and the organic EL element was obtained. Moreover, as a comparison sample, the sample which does not heat-treat a hole pouring layer and a hole transporting bed was produced.

[0102] Thus, ten samples of obtained organic EL-element samples were prepared, insulation resistance was measured between each dot of these samples, and about between lines, and the existence of a leak part was investigated. In addition, 200 M ohm or less was considered as leak generating. Consequently, with this invention sample, two places and the leak incidence rate of the pixel which leak produced were 0.26% or less among 64x7x 10= 4480 pieces. On the other hand, with the comparison sample, 500 places and the leak incidence rate were 11% or more among 64x7x 10= 4480 pieces.

[0103] In the <example 2> example 1, without forming MTDATA N, N'-diphenyl - It considers as a hole pouring transporting bed only using N, the N'-m-tolyl -4, the 4'-diamino -1, and a 1'-biphenyl (TPD). - screw (m-methylphenyl)-N, N'-diphenyl -1, the 1'-biphenyl -4, and a 4'-diamine are used. the element which heat-treated and Above N, and N' - diphenyl-N and N' -- the -m-tolyl -4 and 4' -- the - diamino -1 and 1' - biphenyl -- replacing with -- N and N' -- - screw [N-phenyl-N-4-tolyl (4-aminophenyl)] benzidine (ATP34) or rubrene is used. as the element which heat-treated, and a hole pouring transporting bed-cum-a luminous layer -- N and N' - diphenyl-N and N' -- When the element which heat-treated this was produced and it was similarly estimated as the example 1, it turns out like an example 1 that generating of leak can be suppressed.

[0104]

[Effect of the Invention] As mentioned above, according to this invention, inter-electrode partial short-circuit or an approximation short state can be prevented, and the good organic EL element of the yield can be realized by the high definition which incorrect luminescence by generating of a leakage current and display nonuniformity do not produce.

---

[Translation done.]



**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

**[Brief Description of the Drawings]**

[Drawing 1] It is the outline cross section showing the basic composition of the organic EL element of this invention.

[Drawing 2] It is the outline cross section having shown the relation of the organic layer and dust which were formed on the hole pouring electrode of the organic EL element of this invention.

[Drawing 3] It is the outline cross section having shown the relation of the organic layer and dust which were formed on the hole pouring electrode of the conventional organic EL element.

[Drawing 4] It is the outline cross section having shown the relation of the organic layer and dust which were formed on the hole pouring electrode of the conventional organic EL element.

**[Description of Notations]**

21 Substrate

22 Hole Pouring Electrode

23 Organic Hole Pouring Layer

24 Inorganic Insulation Hole Transporting Bed

25 Luminous Layer

26 Electron-Injection Transporting Bed

27 Cathode (Electron-Injection Electrode)

---

**[Translation done.]**